

03-252
PCT/JP03/16951

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.12.03

REC'D 22 JAN 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2003年 2月19日

JP03) 16951

出願番号
Application Number:

特願2003-041212

[ST. 10/C] :

[JP2003-041212]

出願人
Applicant(s):

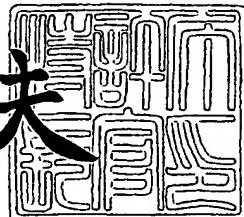
三菱レイヨン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P021827
【提出日】 平成15年 2月19日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L 33/10
【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内
【氏名】 安部 善紀
【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内
【氏名】 北嶋 浩一郎
【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内
【氏名】 阿部 純一
【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内
【氏名】 北池 幸雄
【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内
【氏名】 藤井 秀幸
【特許出願人】
【識別番号】 000006035
【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100123788

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮崎 昭夫

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 201087

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多層構造重合体、これを含む樹脂組成物、フィルム、およびこれらを積層した積層成形品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 各重合体層が下記に示す単量体混合物からなり、最内層重合体(I-A)と、ガラス転移温度が25～100℃であり、最内層重合体(I-A)とは異なる組成の中間層重合体(I-B)と、最外層重合体(I-C)と、がこの順に積層されてなる多層構造重合体(I)。

多層構造重合体(I)：

(1) 最内層重合体(I-A)

(I-A1) アクリル酸アルキルエ斯特ル	50～99.9質量%
(I-A2) メタクリル酸アルキルエステル	0～49.9質量%
(I-A3) 共重合可能な二重結合を有する他の単量体	0～20質量%
(I-A4) 多官能性単量体	0～10質量%
(I-A5) グラフト交叉剤	0.1～10質量%

(2) 中間層重合体(I-B)

(I-B1) アクリル酸アルキルエステル	9.9～90質量%
(I-B2) メタクリル酸アルキルエステル	9.9～90質量%
(I-B3) 共重合可能な二重結合を有する他の単量体	0～20質量%
(I-B4) 多官能性単量体	0～10質量%
(I-B5) グラフト交叉剤	0.1～10質量%

(3) 最外層重合体(I-C)

(I-C1) メタクリル酸アルキルエステル	80～100質量%
(I-C2) アクリル酸アルキルエステル	0～20質量%
(I-C3) 共重合可能な二重結合を有する他の単量体	0～20質量%

【請求項2】 請求項1記載の多層構造重合体(I)とメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする熱可塑性重合体(II)とからなる樹脂組成物(III)。

【請求項3】 請求項1記載の多層構造重合体(I)からなる厚み10～5

00 μmのフィルム。

【請求項4】 請求項2記載の樹脂組成物（III）からなる厚み10～500 μmのフィルム。

【請求項5】 請求項1記載の多層構造重合体（I）を表面に有する積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多層構造重合体、これを含む樹脂組成物、フィルム、およびこれを積層した積層成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】

プラスティック製品の表面に装飾を施す方法としては、大きく分ければ、直刷り法と転写法がある。直刷り法は、成形品に直接印刷する方法であり、パッド印刷法、曲面シルク印刷法、静電印刷法等がある。これらは複雑な形状を有する成形品の製造には不適であり、高度な意匠性を付与することは困難である。一方、転写法には、熱転写法や水転写法があるが、比較的コストが高い。

【0003】

低成本で成形品に意匠性を付与する方法として、インサート成形法、またはインモールド成形法がある。インサート成形法は、印刷等の加飾を施したポリエスチル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂などのシート、あるいはフィルムを、あらかじめ真空成形等によって三次元の形状に成形し、不要なシートまたはフィルム部分を除去した後、射出成形金型内に移し、基材となる樹脂を射出成形することにより一体化させた成形品を得るものである。一方、インモールド成形法は、印刷等の加飾を施したポリエスチル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂などのシート、あるいはフィルムを射出成形金型内に設置し、真空成形を施した後、同じ金型内で基材となる樹脂を射出成形することにより一体化させた成形品を得るものである。

【0004】

インサート成形、またはインモールド成形に用いることができる表面硬度、耐熱性に優れたフィルムとして、特定の組成からなるゴム含有重合体と、特定の組成からなる熱可塑性重合体とを特定の割合で混合してなるフィルムが開示されている（例えば、特許文献1～4参照。）。このようなアクリル樹脂フィルムは、成形品に加飾性を付与するばかりでなく、クリア塗装の代替材料としての機能を有する。

【0005】

また、インモールド成形に用いることができるゴム成分を含有する多層構造重合体からなる、加工性、柔軟性に富んだフィルムが開示されている（例えば、特許文献5参照。）。

【0006】

一方、ゴムを含有するアクリル樹脂からなるフィルムは、透明性、耐候性、柔軟性、加工性における優れた特性を活かし、各種樹脂成形品、木工製品、および金属成形品の表面に積層し、車輌内外装、家具・ドア材・窓枠・巾木・浴室内装等の建材用途等の表皮材、マーキングフィルム、高輝度反射材被覆用フィルムとして使用されている。

【0007】

従来、上記用途に用いられているフィルム用原料としては、様々な樹脂組成物が提案され、実用化されている。このうち、特に耐候性、透明性に優れ、かつ耐折り曲げ白化性等の耐ストレス白化性に優れたフィルムを与える原料として、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、およびグラフト交叉剤を重合体の構成成分とする特定構造の多層構造重合体が知られている（例えば、特許文献6、7参照。）。また、同様の特性を有するフィルムの原料としての多層構造重合体が開示されている（例えば、特許文献8～10参照。）。

【0008】

近年、インサート成形法、またはインモールド成形法により成形された、表層にフィルム層を有する部材が、車輌用途に用いられている。

【0009】

特定の平均粒子径のゴム含有重合体を特定量含有することで、表面硬度、耐熱

性、成形性に優れたフィルムが得られる（例えば、特許文献1参照。）。平均粒子径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 未満のゴム含有重合体を使用することで、透明性に優れた塗装代替用フィルムが得られる（例えば、特許文献3参照。）。特定の構造を有するゴム含有重合体を使用することで、表面硬度、耐熱性を損なうことなく、耐可塑剤白化性と成形性を両立した塗装代替用フィルムが得られる（例えば、特許文献4参照。）。ガラス転移温度（以下「 T_g 」と記す）が約 105°C のハード芯構造のゴム含有重合体を使用したアクリル樹脂フィルムが提案されており、表面硬度に優れたアクリル樹脂フィルムが得られる（例えば、特許文献2参照。）。しかしながら、これらのアクリル樹脂フィルムは、耐成形白化性に懸念がある。

【0010】

具体的には、（1）インサート成形では、真空成形後にフィルムまたはフィルムを積層した積層シートを取り除くため、またインモールド成形では、基材樹脂からはみ出したフィルムを取り除くために打ち抜き加工を行うと、成形品の端部で白化が生じるため、成形品の意匠性が損なわれる、（2）アンダーカットデザインの成形品を金型から取り外す際に白化が生じる、（3）文字等の凸デザインを有する成形品を得るために、凹みのある金型を使用した際、真空または圧空成形後も凹み部分では、フィルムが金型に追従せず、さらにフィルムの温度が T_g 以下の状態で、基材樹脂を射出成形しなければならないため、樹脂圧によりフィルムが延伸されると白化が生じ、場合によっては割れてしまう。

【0011】

上述したフィルムの耐成形白化性により、打ち抜き加工のかわりに手作業ではみ出したフィルムを取り除く、デザイン上の制約がある、場合によっては白化した部分を再加熱して白味を取り除く作業工程が必要になるなど、工業的利用価値が低かった。

【0012】

また、例えば、耐候性、耐溶剤性、耐ストレス白化性、耐水白化性、および透明性に優れたフィルムが得られる（例えば、特許文献6～10参照。）。しかしながら、該特許文献6および7には、得られたフィルムのインサート成形、またはインモールド成形に関する記述はなく、さらには、表面硬度、耐熱性に関する

記述もない。また、実施例に記載されている多層構造重合体（最内層重合体T_g：-48℃、中間層重合体T_g：-10～4℃、最外層重合体T_g：68～92℃に記載されている単量体組成を用い、FOXの式から算出した）を用いて、最終的に得られるフィルムから予想される表面硬度、耐熱性は、いずれも車輌用途に必要なレベルに達していない。これは、特許文献7～10に記載されている多層構造重合体（最内層重合体T_g：-54～-10℃、最外層重合体T_g：57～79℃）を原料としたフィルムに関しても同様である。

【0013】

車輌用フィルムの必要な性能として、表面の耐擦傷性が挙げられる。その性能の指標として、鉛筆硬度が2B以上であることが求められる。鉛筆硬度が2B以上であるフィルムの場合、該フィルムを用いて得られた成形品は、実用的な耐擦傷性を有し、さらに成形品になるまでの工程中で擦傷による外観不良を起こすことが少ないため、ドアウエストガーニッシュ、フロントコントロールパネル、パワーウィンドウスイッチパネル、エアバッグカバーなど、各種車輌用部材に使用できる。

【0014】

また、ゴムを含有するアクリル樹脂からなるフィルムを、基材となるシートにエンボスロールを介して熱ラミネートした場合、良好な艶消し状態を有する積層シートが得られ、建材外装用途等の表皮材として用いられる（例えば、特許文献6および7参照。）。しかし、該フィルムの耐熱性の低さから、直射日光など、高温にさらされた時に表面光沢が上がってしまう（以下「艶戻り」と記す）ということがあった。これは、該フィルムに表面が艶消し状になった鋳型を用いてプレス成形を施した成形品を用いた場合も同様である。

【0015】

【特許文献1】

特開平8-323934号公報

【特許文献2】

特開平11-147237号公報

【特許文献3】

特開2002-80678号公報

【特許文献4】

特開2002-80679号公報

【特許文献5】

特開平8-267500号公報

【特許文献6】

特公昭62-19309号公報

【特許文献7】

特公昭63-8983号公報

【特許文献8】

特開平11-60876号公報

【特許文献9】

特開平11-335511号公報

【特許文献10】

特開2001-81266号公報

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

以上のような状況に鑑み、インサート成形またはインモールド成形を施した時に、成形品が白化しない、かつ車輌用途に用いることができる表面硬度、耐熱性を満足するフィルム、および建材外装用途に用いることができる耐艶戻り性の良好なフィルムを提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための本発明によれば、各重合体層が下記に示す単量体混合物からなり、最内層重合体（I-A）と、ガラス転移温度が25～100℃であり、最内層重合体（I-A）とは異なる組成の中間層重合体（I-B）と、最外層重合体（I-C）と、がこの順に積層されてなる多層構造重合体（I）、その樹脂組成物（III）、フィルム、およびこれを積層した積層成形品である。

【0018】

多層構造重合体（I）：

(1) 最内層重合体（I-A）

(I-A 1) アクリル酸アルキルエステル	50～99.9 質量%
(I-A 2) メタクリル酸アルキルエステル	0～49.9 質量%
(I-A 3) 共重合可能な二重結合を有する他の単量体	0～20 質量%
(I-A 4) 多官能性単量体	0～10 質量%
(I-A 5) グラフト交叉剤	0.1～10 質量%

(2) 中間層重合体（I-B）

(I-B 1) アクリル酸アルキルエステル	9.9～90 質量%
(I-B 2) メタクリル酸アルキルエステル	9.9～90 質量%
(I-B 3) 共重合可能な二重結合を有する他の単量体	0～20 質量%
(I-B 4) 多官能性単量体	0～10 質量%
(I-B 5) グラフト交叉剤	0.1～10 質量%

(3) 最外層重合体（I-C）

(I-C 1) メタクリル酸アルキルエステル	80～100 質量%
(I-C 2) アクリル酸アルキルエステル	0～20 質量%
(I-C 3) 共重合可能な二重結合を有する他の単量体	0～20 質量%。

【0019】

本発明によれば、インサート成形またはインモールド成形を施した時に、成形品が白化しない、かつ車輌用途に用いることができる表面硬度、耐熱性を満足するフィルム、および建材外装用途に用いることができる耐艶戻り性を有するフィルムを提供することができる。

【0020】

【発明の実施の形態】

本発明に用いる多層構造重合体（I）は、

(1) 最内層重合体（I-A）

(I-A 1) アクリル酸アルキルエステル	50～99.9 質量%
(I-A 2) メタクリル酸アルキルエステル	0～49.9 質量%
(I-A 3) 共重合可能な二重結合を有する他の単量体	0～20 質量%

(I-A4) 多官能性单量体	0～10 質量%
(I-A5) グラフト交叉剤	0. 1～10 質量%
(2) 中間層重合体 (I-B)	
(I-B1) アクリル酸アルキルエステル	9. 9～90 質量%
(I-B2) メタクリル酸アルキルエステル	9. 9～90 質量%
(I-B3) 共重合可能な二重結合を有する他の单量体	0～20 質量%
(I-B4) 多官能性单量体	0～10 質量%
(I-B5) グラフト交叉剤	0. 1～10 質量%
(3) 最外層重合体 (I-C)	
(I-C1) メタクリル酸アルキルエステル	80～100 質量%
(I-C2) アクリル酸アルキルエステル	0～20 質量%
(I-C3) 共重合可能な二重結合を有する他の单量体	0～20 質量%

を構成成分とし、最内層重合体 (I-A) とは異なる組成の中間層重合体 (I-B) 単独のガラス転移温度 T_g が 25～100°C である。

【0021】

最内層重合体 (I-A) を構成する成分 (I-A1) のアクリル酸アルキルエ斯特ルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル等が挙げられる。これらは単独または二種以上を混合して使用することができる。これらのうち、好ましいものはアクリル酸n-ブチルである。

【0022】

最内層重合体 (I-A) を構成する成分 (I-A2) のメタクリル酸アルキルエ斯特ルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル等が挙げられる。これらは、単独で、または二種以上を混合して使用できる。これらのうち、好ましいものはメタクリル酸メチルである。

【0023】

最内層重合体 (I-A) を構成する成分 (I-A3) の共重合可能な二重結合

を有する他の単量体は、低級アルコキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性単量体、スチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が使用できる。

【0024】

最内層重合体（I-A）を構成する成分（I-A4）の多官能性単量体は、必要に応じて用いることができる。多官能性単量体とは、同程度の共重合性の二重結合を1分子内に2個以上有する単量体と定義する。その具体例としては、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート等のアルキレングリコールジメタクリレートを用いることが好ましい。また、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等のポリビニルベンゼン等も使用可能である。これらのうち、好ましいものは1, 3-ブチレングリコールジメタクリレートである。

【0025】

また、多官能性単量体が全く作用しない場合でも、グラフト交叉剤が存在する限り、かなり安定な多層構造重合体を与える。例えば、熱間強度等が厳しく要求されたりする場合など、その添加目的に応じて任意に行えばよい。

【0026】

最内層重合体（I-A）を構成するグラフト交叉剤（I-A5）とは、異なる共重合性の二重結合を1分子内に2個以上有する単量体と定義する。その具体例としては、共重合性の α , β -不飽和カルボン酸またはジカルボン酸のアリル、メタリル、またはクロチルエステル等が挙げられる。特に、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、またはフマル酸のアクリルエステルが好ましい。これらのうち、メタクリル酸アリルエステルが優れた効果を奏し、好ましい。その他、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等も有効である。グラフト交叉剤（I-A5）は、主としてそのエステルの共役不飽和結合がアリル基、メタリル基、またはクロチル基よりはるかに早く反応し、化学的に結合する。この間、アリル基、メタリル基、またはクロチル基の実質上、かなりの部分は、次層

重合体の重合中に有効に働き、隣接二層間にグラフト結合を与える。

【0027】

なお、連鎖移動剤の存在下で重合してもよい。

【0028】

最内層重合体（I-A）中のアクリル酸アルキルエステル（I-A1）の含有量は、50～99.9質量%が好ましい。得られるアクリル樹脂フィルムの耐成形白化性の観点から、より好ましくは55質量%以上、最も好ましくは60質量%以上である。また、得られるアクリル樹脂フィルムの表面硬度の観点から、より好ましくは79.9質量%以下、最も好ましくは69.9質量%以下である。

【0029】

最内層重合体（I-A）中のメタクリル酸アルキルエステル（I-A2）の含有量は、0～49.9質量%が好ましい。より好ましくは20質量%以上、最も好ましくは30質量%以上である。また、より好ましくは44.9質量%以下、最も好ましくは39.9質量%以下である。

【0030】

最内層重合体（I-A）中の共重合可能な二重結合を有する他の単量体（I-A3）は、0～20質量%が好ましい。より好ましくは15質量%以下である。

【0031】

最内層重合体（I-A）中の多官能性単量体（I-A4）の含有量は、0～10質量%が好ましい。より好ましくは0.1質量%以上であり、6質量%以下である。

【0032】

最内層重合体（I-A）中のグラフト交叉剤（I-A5）の含有量は、0.1～10質量%が好ましい。0.1質量%以上の含有量では、得られる多層構造重合体を、透明性等の光学的物性を低下させずに成形することができる。また、10質量%以下の含有量では、多層構造重合体に十分な柔軟性、強靭さを付与することができるため、好ましい。より好ましくは0.5質量%以上であり、2質量%以下である。

【0033】

最内層重合体（I-A）単独のT_gは、得られるフィルムの耐衝撃性および耐成形白化性の観点から、後述の中間層重合体（I-B）単独のT_g未満であることが好ましい。より好ましくは25℃未満、さらに好ましくは10℃以下、最も好ましくは0℃以下である。

【0034】

特に限定されないが、多層構造重合体中の最内層重合体（I-A）の含有量は15～50質量%が好ましい。15質量%以上の場合、得られるフィルムに耐成形白化性を付与することができ、製膜性とインサート成形およびインモールド成形可能な韌性を両立させることができる。より好ましくは20質量%以上である。また、50質量%以下の場合、車輌用途に必要な表面硬度および耐熱性、建材外装用途に必要な耐艶戻り性を兼ね備えたフィルムが得られるため、好ましい。より好ましくは35質量%以下である。

【0035】

最内層重合体（I-A）は、単層でも良いが、より好ましくは2層形成をする。特に限定はされないが、最内層重合体（I-A）中の2層の単量体構成比は異なることが好ましい。

【0036】

得られるフィルムの耐成形白化性、耐衝撃性、および表面硬度の観点から、最内層重合体（I-A）が2層からなる場合、内側層（I-A₁）のT_gは外側層（I-A₂）のT_gよりも低いほうが好ましい。具体的には、耐成形白化性および耐衝撃性の観点から、内側層（I-A₁）のT_gは-30℃未満が好ましく、表面硬度の観点から、外側層（I-A₂）のT_gは-15～10℃が好ましい。

【0037】

得られる表面硬度の観点から、最内層重合体（I-A）中の内側層（I-A₁）の含有量は1質量%以上、20質量%以下が好ましく、外側層（I-A₂）の含有量は80質量%以上、99質量%以下が好ましい。

【0038】

中間層重合体（I-B）を構成する成分（I-B1）のアクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、アクリル

酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル等が挙げられる。これらは単独で、または二種以上を混合して使用できる。これらのうち、好ましいものはアクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチルである。

【0039】

中間層重合体（I-B）を構成する成分（I-B2）のメタクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル等が挙げられる。これらは、単独で、または二種以上を混合して使用できる。これらのうち、好ましいものはメタクリル酸メチルである。

【0040】

中間層重合体（I-B）を構成する成分（I-B3）の共重合可能な二重結合を有する他の单量体は、低級アルコキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性单量体、スチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が使用できる。

【0041】

中間層重合体（I-B）を構成する成分（I-B4）の多官能性单量体は、必要に応じて用いるとよい。その具体例としては、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート等のアルキレングリコールジメタクリレートを用いることが好ましい。また、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等のポリビニルベンゼン等も使用可能である。これらのうち、好ましいものは1, 3-ブチレングリコールジメタクリレートである。

【0042】

多官能性单量体が全く作用しない場合でも、グラフト交叉剤が存在する限り、かなり安定な多層構造重合体を与える。例えば、熱間強度等が厳しく要求されたりする場合など、その添加目的に応じて任意に行えばよい。

【0043】

中間層重合体（I-B）を構成するグラフト交叉剤（I-B5）としては、共重合性の α 、 β -不飽和カルボン酸またはジカルボン酸のアリル、メタリル、またはクロチルエステル等が挙げられる。特に、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、またはフマル酸のアクリルエステルが好ましい。これらのうち、メタクリル酸アリルエステルが優れた効果を奏し、好ましい。その他、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等も有効である。グラフト交叉剤（I-B5）は、主としてそのエステルの共役不飽和結合がアリル基、メタリル基、またはクロチル基よりはるかに早く反応し、化学的に結合する。この間、アリル基、メタリル基、またはクロチル基の実質上、かなりの部分は、次層重合体の重合中に有效地に働き、隣接二層間にグラフト結合を与える。

【0044】

なお、連鎖移動剤の存在下で重合しても良い。

【0045】

中間層重合体（I-B）中のアクリル酸アルキルエステル（I-B1）の含有量は、9.9～90質量%が好ましい。得られるアクリル樹脂フィルムの耐成形白化性、表面硬度および耐熱性の観点から、より好ましくは19.9質量%以上、最も好ましくは29.9質量%以上である。また、より好ましくは60質量%以下、最も好ましくは50質量%以下である。

【0046】

中間層重合体（I-B）中のメタクリル酸アルキルエステル（I-B2）の含有量は、9.9～90質量%が好ましい。得られるアクリル樹脂フィルムの耐成形白化性、表面硬度および耐熱性の観点から、より好ましくは39.9質量%以上、最も好ましくは49.9質量%以上である。また、より好ましくは80質量%以下、最も好ましくは70質量%以下である。

【0047】

中間層重合体（I-B）中の共重合可能な二重結合を有する他の単量体（I-B3）の含有量は、0～20質量%が好ましい。より好ましくは15質量%以下である。

【0048】

中間層重合体（I-B）中の多官能性单量体（I-B4）の含有量は、0～10質量%が好ましい。より好ましくは6質量%以下である。

【0049】

中間層重合体（I-B）中のグラフト交叉剤（I-B5）の含有量は、0.1～10質量%が好ましい。0.1質量%以上の含有量では、得られる多層構造重合体を、透明性等の光学的物性を低下させずに成形することができる。また、5質量%以下の含有量では、多層構造重合体に十分な柔軟性、強靭さを付与することができるため、好ましい。より好ましくは0.5質量%以上であり、2質量%以下である。

【0050】

中間層重合体（I-B）の組成は、最内層重合体（I-A）の組成と異なることが必要である。これらの重合体の組成が異なることで、耐衝撃性、および耐成形白化性を同時に満足することができる。

【0051】

なお、本発明で言う「異なる組成」の定義は、各重合体を形成するアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、共重合可能な二重結合を有する他の单量体、多官能性单量体、およびグラフト交叉剤の、種類および／または量が異なることである。

【0052】

中間層重合体（I-B）単独のTgは、25～100℃の範囲である。Tgが25℃以上の場合、表面硬度および耐熱性が車両用途に必要なレベルとなり、建材外装用途における耐艶戻り性の観点から良好なフィルムが得られる。より好ましくは40℃以上、最も好ましくは50℃以上である。またTgが100℃以下の場合、耐成形白化性および製膜性の良好なフィルムが得られる。より好ましくは80℃以下、最も好ましくは70℃以下である。

【0053】

このように、特定の組成およびTgの中間層重合体（I-B）を設けることで、これまで必要物性を満たすのに適した多層構造重合体、あるいは樹脂組成物が設計されてこなかったためにこれまで実現困難であった、耐成形白化性、表面硬

度および耐熱性を両立させるアクリル樹脂フィルムを得ることができる。

【0054】

特に限定されるわけではないが、好ましい多層構造重合体の中間層重合体（I-B）の含有量は、5～35質量%が好ましい。この範囲内であれば、上述の耐成形白化性と、表面硬度、耐熱性、および耐艶戻り性を両立するために重要な中間層重合体（I-B）の機能を発現させることができるとともに、得られるフィルムのその他の物性、例えば、製膜性、インサート成形およびインモールド成形可能な韌性を付与することができるため好ましい。より好ましくは、20質量%以下である。

【0055】

最外層重合体（I-C）を構成する成分（I-C1）のメタクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル等が挙げられる。これらは、単独で、または二種以上を混合して使用できる。これらのうち、好ましいものはメタクリル酸メチルである。

【0056】

最外層重合体（I-C）を構成する成分（I-C2）のアクリル酸アルキルエ斯特ルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル等が挙げられる。これらは単独で、または二種以上を混合して使用できる。これらのうち、好ましいものはアクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチルである。

【0057】

最外層重合体（I-C）を構成する成分（I-C3）の共重合可能な二重結合を有する他の单量体は、低級アルコキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性单量体、スチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が使用できる。

【0058】

最外層重合体（I-C）中のメタクリル酸アルキルエステル（I-C1）の含有量は、80～100質量%が好ましい。得られるアクリル樹脂フィルムの表面硬度、耐熱性の観点から、より好ましくは90質量%以上、最も好ましくは93質量%以上である。また、より好ましくは99質量%以下である。

【0059】

最外層重合体（I-C）中のアクリル酸アルキルエステル（I-C2）の含有量は、0～20質量%が好ましい。より好ましくは1質量%以上である。また、より好ましくは10質量%以下、最も好ましくは7質量%以下である。

【0060】

最外層重合体（I-C）中の共重合可能な二重結合を有する単量体（I-C3）の含有量は、0～20質量%が好ましい。より好ましくは15質量%以下である。

【0061】

特に限定されないが、最外層重合体（I-C）の重合時に連鎖移動剤を使用し、最外層重合体（I-C）の分子量を調整することができる。この連鎖移動剤は通常ラジカル重合に用いられるものの中から選択して用いるのが好ましく、具体例としては、炭素数2～20のアルキルメルカプタン、メルカプト酸類、チオフェノール、四塩化炭素等が挙げられ、これらは単独、または二種以上を混合して使用できる。連鎖移動剤の含有量は、該重合体（I-C）の単量体（（I-C1）～（I-C3））100質量部に対して、0.01～5質量部が好ましい。より好ましくは0.2質量部以上、最も好ましくは0.4質量部以上である。

【0062】

特に限定されないが、最外層重合体（I-C）単独のTgは、60℃以上が好ましい。該Tgが60℃以上の場合、車輌用途に適した表面硬度、および耐熱性、活建材外装用途に適した耐艶戻り性を有するフィルムが得られるため、好ましい。より好ましくは80℃以上、最も好ましくは90℃以上である。また、凝固性および得られる多層構造重合体の取り扱い性の観点から、105℃以下が好ましい。

【0063】

特に限定されないが、多層構造重合体中の最外層重合体（I-C）の含有量は15～80質量%が好ましい。該含有量が15質量%以上の場合、表面硬度、および耐熱性の観点から好ましい。より好ましくは45質量%以上である。また該含有量が80質量%以下の場合、得られるフィルムに耐成形白化性、インサート成形およびインモールド成形可能な韌性を付与することができるため、好ましい。より好ましくは、70質量%以下である。

【0064】

本発明の多層構造重合体は、上述した各（I-A）、（I-B）、および（I-C）の重合体層から構成されるものであるが、さらに該多層構造重合体が目的とする、優れた耐成形白化性を得るためにには、多層構造重合体のゲル含有率が少なくとも50%であることが好ましい。より好ましくは60%以上である。この場合のゲル含有率とは、所定量（抽出前質量）の多層構造重合体をアセトン溶媒中還流下で抽出処理、この処理液を遠心分離により分別、アセトン不溶分を乾燥後、質量を測定し（抽出後質量）、以下の方法にて算出した値のものである：

$$\text{ゲル含有率} (\%) = \frac{\text{抽出後質量} (\text{g})}{\text{抽出前質量} (\text{g})} \times 100.$$

【0065】

耐成形白化性の点から述べると、ゲル含有率は大きい程有利であるが、易成形性の点から述べると、ある量以上のフリーポリマーの存在が必要であるため、ゲル含有率は80%以下が好ましい。

【0066】

多層構造重合体を製造するに際しては、特に限定されないが、多層構造重合体の重量平均粒子径は、0.03μm～0.3μmの範囲が好ましい。得られるアクリル樹脂フィルムの機械的特性の観点から、より好ましくは0.07μm以上、最も好ましくは0.09μm以上である。また、耐成形白化性および透明性の観点から、より好ましくは0.15μm以下、最も好ましくは0.13μm以下である。

【0067】

多層構造重合体の製造法としては、乳化重合法による逐次多段重合法が最も適した重合法であるが、特にこれに制限されることなく、例えば、乳化重合後、

最外層重合体（I-C）の重合時に懸濁重合系に転換させる乳化懸濁重合法によつても行うことができる。

【0068】

また、特に限定されるわけではないが、多層構造重合体を乳化重合により製造する場合は、多層構造重合体中の最内層重合体（I-A）を与える単量体混合物を、あらかじめ水および界面活性剤と混合して調製した乳化液を反応器に供給し重合した後、中間層重合体（I-B）、および最外層重合体（I-C）を与える単量体、あるいは単量体混合物をそれぞれ順に反応器に供給し、重合する方法が好ましい。

【0069】

最内層重合体（I-A）を与える単量体混合物を、あらかじめ水および界面活性剤と混合して調製した乳化液を反応器に供給し、重合させることにより、特にアセトン中に分散させた際に、その分散液中に存在する直径 $5.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子の数が多層構造重合体 100 g あたり $0\sim50$ 個である多層構造重合体を容易に得ることができる。こうして得られた多層構造重合体を原料に用いたフィルムは、フィルム中のフィッシュアイ数が少ないという特性を有し、特に印刷抜けが発生しやすい印圧の低い淡色の木目柄やメタリック調、漆黒調等のベタ刷りのグラビア印刷を施した場合でも、印刷抜けが少なく、高いレベルでの印刷性を有するため、好ましい。

【0070】

乳化液を調製する際に使用される界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、およびノニオン系の界面活性剤が使用できるが、特にアニオン系の界面活性剤が好ましい。アニオン系界面活性剤としては、ロジン石鹼、オレイン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、N-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム系等のカルボン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の硫酸エステル塩、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム系等のスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸ナトリウム系等のリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエ

一テルリン酸ナトリウム系等のリン酸エステル塩等が挙げられる。このうち、特に昨今問題となっている内分泌かく乱化学物質からの生態系保全の点から、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸ナトリウム系等のリン酸エステル塩が好ましい。上記界面活性剤の好ましい具体例としては、三洋化成工業社製のNC-718、東邦化学工業社製のフォスファノールLS-529、フォスファノールRS-610NA、フォスファノールRS-620NA、フォスファノールRS-630NA、フォスファノールRS-640NA、フォスファノールRS-650NA、フォスファノールRS-660NA、花王社製のラテムルP-0404、ラテムルP-0405、ラテムルP-0406、ラテムルP-0407等が挙げられる。

【0071】

また、乳化液を調製する方法としては、水中に単量体混合物を仕込んだ後、界面活性剤を投入する方法、水中に界面活性剤を仕込んだ後、単量体混合物を投入する方法、単量体混合物中に界面活性剤を仕込んだ後、水を投入する方法等が挙げられる。このうち、水中に単量体を仕込んだ後界面活性剤を投入する方法、および水中に界面活性剤を仕込んだ後単量体混合物を投入する方法、が多層構造重合体を得る方法としては好ましい。

【0072】

また、最内層重合体(I-A)を与える単量体混合物を水、および界面活性剤と混合して調製した乳化液を調製するための混合装置としては、攪拌翼を備えた攪拌機およびホモジナイザー、ホモミキサー等の各種強制乳化装置、膜乳化装置等が挙げられる。

【0073】

また、調製する乳化液としては、W/O型、O/W型のいずれの分散構造でも使用することができるが、特に水中に単量体混合物の油滴が分散したO/W型で、分散相の油滴の直径が100μm以下であることが好ましい。

【0074】

一方、本発明の好ましい多層構造重合体を構成する最内層重合体(I-A)、中間層重合体(I-B)、および最外層重合体(I-C)を形成する際に使用す

る重合開始剤は公知のものが使用でき、その添加方法は、水相、単量体相のいずれか片方、または双方に添加する方法を用いることができる。特に好ましい開始剤としては、過酸化物、アゾ系開始剤、または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。レドックス系開始剤が好ましく、特に、硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸ニナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキサイドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

【0075】

特に、上述の最内層重合体（I-A）を与える単量体混合物を水および界面活性剤と混合して調製した乳化液を反応器に供給し、重合した後、中間層重合体（I-B）および最外層重合体（I-C）を与える単量体混合物をそれぞれ順に反応器に供給し、重合する方法においては、硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸ニナトリウム塩・ロンガリットを含む水溶液を重合温度まで昇温した後、調製した乳化液を反応器に供給して重合し、次いで過酸化物等の重合開始剤を含む中間層重合体（I-B）、および最外層重合体（I-C）を与える単量体混合物を順次反応器に供給し、重合する方法が、本発明の多層構造重合体を得る方法としては最も好ましい。

【0076】

なお、重合温度は用いる重合開始剤の種類や量によって異なるが、好ましくは40～120℃、さらに好ましくは60～95℃である。

【0077】

上記の方法で得られる好ましい多層構造重合体を含むポリマーラテックスを必要に応じて濾材を配した濾過装置を用いて処理することができる。この濾過処理は、重合中に発生するスケールのラテックスからの除去、あるいは重合原料中、また重合中に外部から混入する夾雑物を除去するためのものであり、多層構造重合体を得るためにより好ましい方法である。

【0078】

なお、その際使用される濾材を配した濾過装置としては、袋状のメッシュフィルターを利用したISPフィルターズ・ピーターイー・リミテッド社のGAFフィルターシステムや円筒型濾過室内の内側面に円筒型の濾材を配し、該濾材内に

攪拌翼を配した遠心分離型濾過装置、あるいは濾材が該濾材面に対して水平の円運動および垂直の振幅運動をする振動型濾過装置が好ましい。

【0079】

本発明の多層構造重合体は、上述の方法で製造した重合体ラテックスから多層構造重合体を回収することによって製造することができる。重合体ラテックスから多層構造重合体を回収する方法としては、特に限定はされないが、塩析または酸析凝固、あるいは噴霧乾燥、凍結乾燥等の方法が挙げられ、粉状で回収される。

【0080】

このうち、金属塩を用いて塩析処理する場合、最終的に得られた多層構造重合体中への残存金属含有量を800 ppm以下にすることが好ましい。特に、マグネシウム、ナトリウム等の水との親和性の強い金属塩を塩析剤として使用する際は、その残存金属含有量を極力少なくしないと、最終的に得られた多層構造重合体を原料としたアクリル樹脂フィルムを沸騰水中に浸漬する際、白化現象を生じ、実用上大きな問題となる。なお、カルシウム系、硫酸系凝固を行うと、比較的良好な傾向を示すが、いずれにしても優れた耐水白化性を与えるためには、残存金属量を800 ppm以下にすることが必要であり、微量であるほどよい。

【0081】

本発明では、多層構造重合体(I)を単独で用いることができるが、以下に示す熱可塑性重合体(II)を併用した樹脂組成物(III)を用いることもできる。

【0082】

本発明に用いられる熱可塑性重合体(II)は、メタクリル酸アルキルエステルを主成分としていることが好ましい。具体的には、炭素数1～4のメタクリル酸アルキルエステル50～100質量%と、アクリル酸アルキルエステル0～50質量%と、必要によりこれらと共に重合可能な二重結合を有する他の单量体の少なくとも一種0～50質量%と、からなり、還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定)が0.15g/L以下である重合体である。

【0083】

熱可塑性重合体（II）を構成するメタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル等が挙げられるが、これらのうち、表面硬度および耐熱性の観点から、メタクリル酸メチルが好ましい。

【0084】

熱可塑性重合体（II）を構成するアクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル等が使用できるが、これらのうち、表面硬度および耐熱性の観点からアクリル酸メチルが好ましい。

【0085】

熱可塑性重合体（II）を構成する共重合可能な二重結合を有する他の単量体としては、公知の単量体が使用できる。

【0086】

熱可塑性重合体（II）中のメタクリル酸アルキルエステルの含有量は、得られるフィルムの表面硬度および耐熱性の観点から、50～100質量%が好ましい。好ましくは80質量%以上であり、99.9質量%以下である。

【0087】

熱可塑性重合体（II）中のアクリル酸アルキルエステルの含有量は、得られるフィルムの製膜性、インサート成形およびインモールド成形可能な韌性を付与する観点から、0～50質量%が好ましい。好ましくは0.1質量%以上であり、20質量%以下である。

【0088】

熱可塑性重合体（II）の還元粘度（重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定）は、得られるフィルムのインサート成形性およびインモールド成形性、および製膜性の観点から、0.15g/L以下が好ましい。より好ましくは0.1g/L以下である。

【0089】

本発明の樹脂組成物（III）は、多層構造重合体（I）1～99質量%、熱

可塑性重合体（II）1～99質量%からなる。得られるアクリル樹脂フィルムの耐成形白化性の観点から、樹脂組成物（III）中の多層構造重合体（I）の含有量は、より好ましくは50質量%以上、最も好ましくは70質量%以上である。樹脂組成物（III）中の熱可塑性重合体（II）の含有量は、より好ましくは50質量%以下、最も好ましくは30質量%以下である。

【0090】

本発明の樹脂組成物（III）のゲル含有率は、耐成形白化性および製膜製の観点から、10～80%であることが好ましい。より好ましくは20%以上、最も好ましくは40%以上である。また、より好ましくは75%以下、最も好ましくは70%以下である。

【0091】

本発明では、上述の熱可塑性重合体（II）とは別に、重合体の還元粘度（重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定）0.15g/Lを越える熱可塑性重合体（IV）を使用することができる。該熱可塑性重合体（IV）は、メタクリル酸メチル50～100質量%と、必要によりこれと共に重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0～50質量%とからなり、フィルム製膜性を良好とする成分である。

【0092】

本発明の多層構造重合体を原料に用いたフィルムは、必要に応じて、一般の配合剤、例えば、安定剤、滑剤、加工助剤、可塑剤、耐衝撃剤、発泡剤、充填剤、抗菌剤、防カビ剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤、艶消し剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を含むことができる。

【0093】

特に、基材の保護の点では、耐候性を付与するために、紫外線吸収剤が添加されることが好ましい。使用される紫外線吸収剤の分子量は300以上であることが好ましく、より好ましくは400以上である。分子量が300以上の紫外線吸収剤を使用すると、射出成形金型内で真空成形または圧空成形を施す際の紫外線吸収剤の揮発による金型汚れ等を防止することができる。また一般的に、分子量が高い紫外線吸収剤ほど、フィルム状態に加工した後の長期的なプリードアウト

が起こりにくく、分子量が低いものよりも紫外線吸収性能が長期間に渡り持続する。

【0094】

さらに、紫外線吸収剤の分子量が300以上であると、フィルム状物がTダイから押し出され冷却ロールで冷やされるまでの間に、紫外線吸収剤が揮発する量が少ない。従って、残留する紫外線吸収剤の量が十分なので良好な性能を発現する。また、揮発した紫外線吸収剤がTダイ上部にあるTダイを吊るすチェーンや排気用のフードの上で再結晶して経時的に成長し、これがやがてフィルム上に落ちて、外観上の欠陥になるという問題も少なくなる。

【0095】

紫外線吸収剤の種類は、特に限定されないが、分子量400以上のベンゾトリアゾール系または分子量400以上のトリアジン系のものが特に好ましく使用できる。前者の具体例としては、チバスペシャリティケミカルズ社製の商品名：チヌビン234、旭電化工業社製の商品名：アデカスタブルA-31、後者の具体例としては、チバスペシャリティケミカルズ社製の商品名：チヌビン1577等が挙げられる。

【0096】

本発明のフィルムが車輌用途に使用される場合、各種自動車メーカーの車輌規格にある耐整髪料性、および耐芳香剤性の特性が必要となる。これらの特性を考慮すると、使用する紫外線吸収剤は、整髪料、および芳香剤をフィルムに塗布した際に紫外線吸収剤が結晶化しにくい、チバスペシャリティケミカルズ社製の商品名：チヌビン234、チヌビン329、チヌビン1577が特に好ましい。これらの紫外線吸収剤を使用すると、整髪料、および芳香剤が付いた時に外観変化が起こらない。また、アクリル樹脂フィルムの耐光性、および耐薬品性をより向上させるために、ヒンダードアミン系光安定剤等のラジカル捕捉剤を、これらの紫外線吸収剤と併用するのが好ましい。

【0097】

上記配合剤の添加方法としては、本発明のフィルムを製膜するための製膜機に多層構造重合体とともに供給する方法と、予め多層構造重合体に配合剤を添加し

た混合物を各種混練機にて混練混合する方法がある。後者的方法に使用する混練機としては、通常の単軸押出機、二軸押出機、バンバリミキサー、ロール混練機等が挙げられる。

【0098】

本発明で用いられるアクリル樹脂フィルムの製造法としては、溶融流延法や、Tダイ法、インフレーション法などの溶融押出法、カレンダー法等の公知の方法が挙げられるが、経済性の点からTダイ法が好ましい。

【0099】

このようにして得られたフィルムは、耐成形白化性に優れる。耐成形白化性の指標として、フィルム（厚み $125\mu\text{m}$ ）を急速に180度折り曲げたときの、折り目部分の白化が挙げられる。本発明のフィルムは、折り曲げ試験を行った際の折り目が全く白化しない、あるいは極僅か白化する程度であることが好ましい。

【0100】

折り曲げ試験を行った際の折り目が全く白化しない、あるいは極僅か白化する程度のフィルムは、インサート成形、またはインモールド成形を施す工程で生じる成形白化が目立たなくなるため、印刷柄が消えることなく、また意匠性が低下することなく成形品を得ることができるため、工業的利用価値は高い。

【0101】

本発明のアクリル樹脂フィルムは、鉛筆硬度（JIS K5400に基づく測定）が2B以上であることが好ましい。さらにHB以上がより好ましく、最も好ましくはF以上である。

【0102】

鉛筆硬度が2B以上のアクリル樹脂フィルムは、インサート成形またはインモールド成形を施す工程中で傷がつきにくく、さらに成形品の耐擦傷性も良好である。また、車輌用途に使用される場合、アクリル樹脂フィルムの鉛筆硬度がHB以上であると、フロントコントロールパネル等の擦傷の可能性が高い部位に使用することが可能となるため、用途拡大の観点から工業上非常に有用である。鉛筆硬度がF以上であると、ガーゼなど表面の粗い布で擦傷しても傷が目立たなく、

鉛筆硬度が2Hのアクリル樹脂フィルムを用いた成形品と同等の実用上の耐擦傷性能を付与することができるため、工業的利用価値は非常に高い。

【0103】

本発明のフィルムは、各種樹脂成形品、木工製品、および金属成形品等の基材の表面に積層することで、フィルムを表面に有する積層体を製造することができる。

【0104】

また、本発明のフィルムは、各種基材に意匠性を付与するために、必要に応じて適当な印刷法により印刷したものを用いることができる。この場合、フィルムに片側印刷処理を施して、片面に絵柄等が印刷されたフィルムとして用いることが好ましい。また、成形時には印刷面を基材樹脂との接着面に配することが印刷面の保護や高級感の付与の点から好ましい。また、基材となるプラスティックの色調を活かし、透明な塗装の代替として用いる場合には、透明なまま使用することができる。特に、このような基材の色調を活かす用途には、アクリル樹脂フィルムは、塩化ビニルやポリエステル樹脂フィルムに比べ、透明性、深み感や高級感の点で優れている。

【0105】

さらに、必要に応じて公知の方法により本発明のフィルムの光沢を低減させることができる。具体的には、無機充填剤、または架橋性高分子粒子を混練する方法、エポキシ基含有单量体を共重合する方法、水酸基を有する直鎖状重合体を使用する方法、エンボス加工する方法等で実施することができる。また、本発明のフィルムに着色加工したもの用いることができる。

【0106】

本発明のフィルムの厚みは、10～500μmであり、好ましくは、30μm以上であり200μm以下である。500μm以下の場合は、インサート成形およびインモールド成形に適した剛性であり、安定してフィルムを製造することができるため、好ましい。10μm以上の場合は、基材の保護性、得られる成形品に深み感を付与することができるため、好ましい。

【0107】

成形品に塗装によって十分な厚みの塗膜を作るためには、十数回の重ね塗りが必要であり、コストがかかり、生産性が極端に悪くなるのに対して、本発明による積層成形品であれば、フィルム自体が塗膜となるため、容易に非常に厚い塗膜を形成することができ、工業的利用価値は高い。

【0108】

本発明の積層成形品は、本発明のフィルムを溶融接着等により基材に積層したことを特徴とするものである。具体的には、フィルムに射出成形金型内で真空成形または圧空成形を施し、その後、基材である樹脂を射出成形し、該フィルムと基材を一体化することにより得たものであることが好ましい。

【0109】

本発明のフィルムを積層する基材としては、各種樹脂成形品、木工製品、および金属成形品が挙げられる。また、樹脂成形品のうち、本発明のフィルムと溶融接着可能な熱可塑性樹脂成形品としては、ABS樹脂、AS樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル系樹脂、あるいはこれらを主成分とする樹脂が挙げられる。接着性の点でABS樹脂、AS樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、あるいはこれらを主成分とする樹脂が好ましく、特にABS樹脂、ポリカーボネート樹脂あるいはこれらを主成分とする樹脂がより好ましい。ただし、ポリオレフィン樹脂等の熱融着しない基材樹脂でも接着性の層を用いることでアクリル樹脂フィルムと基材とを成形時に接着させることは可能である。

【0110】

本発明の積層成形品は、二次元形状の積層体に成形する場合、熱融着できる基材に対しては、熱ラミネーション等の公知の方法を用いることができる。熱融着しない基材に対しては、接着剤を介して貼り合せることは可能である。

【0111】

三次元形状の積層体に成形する場合は、インサート成形法やインモールド成形法等の公知の方法を用いることができ、生産性の点からインモールド成形法が特に好ましい。

【0112】

インモールド成形法は、フィルムを加熱した後、真空引き機能を持つ型内で真空成形を行う。この方法は、フィルムの成形と射出成形を一工程で行えるため、作業性、経済性の点から好ましい。加熱温度は、フィルムが軟化する温度以上が望ましい。具体的にはフィルムの熱的性質あるいは成形品の形状に左右されるが、通常70℃以上である。また、あまり温度が高いと、表面外観が悪化したり、離型性が悪くなる傾向にある。これもフィルムの熱的性質あるいは成形品の形状に左右されるが、通常は170℃以下が好ましい。

【0113】

さらに、エネルギー効率の観点からは、真空成形時の予備過熱温度は低い方が好ましい。具体的には135℃以下が好ましい。また、予備加熱温度が低くとも成形ができるフィルムは、予備加熱温度を低くする代わりに予備加熱時間を短くすることもできる。この場合は、真空成形のハイサイクル化が可能となり、工業的利用価値が高い。

【0114】

このように、真空成形によりフィルムに三次元形状を付与する場合、フィルムは高温時の伸度に富んでおり、非常に有利である。

【0115】

真空成形で三次元形状を付与した後、射出成形によりフィルムと基材樹脂を溶融一体化することで、表層にフィルム層を有する積層成形品を得ることができる。

【0116】

本発明のフィルム、あるいはフィルムを表面に有する積層成形品は、必要に応じて各種機能付与のための表面処理をフィルム表面に施すことができる。機能付与のための表面処理としては、シルク印刷、インクジェットプリント等の印刷処理、金属調付与、あるいは反射防止のための金属蒸着、スパッタリング、湿式メッキ処理、表面硬度向上のための表面硬化処理、汚れ防止のための撥水化処理、あるいは光触媒層形成処理、塵付着防止、あるいは電磁波カットを目的とした帯電防止処理、反射防止層形成、防眩処理等が挙げられる。

【0117】

本発明のフィルムを積層した積層成形品は、インストルメントパネル、コンソールボックス、メーターカバー、ドアロックペゼル、ステアリングホイール、パワーウィンドウスイッチベース、センタークラスター、ダッシュボード等の自動車内装用途、ウェザーストリップ、バンパー、バンパーガード、サイドマッドガード、ボディーパネル、spoイラー、フロントグリル、ストラットマウント、ホイールキャップ、センターピラー、ドアミラー、センターオーナメント、サイドモール、ドアモール、ウインドモール等、窓、ヘッドランプカバー、テールランプカバー、風防部品等の自動車外装用途、A V機器や家具製品のフロントパネル、ボタン、エンブレム、表面化粧材等の用途、携帯電話等のハウジング、表示窓、ボタン等の用途、さらには家具用外装材用途、壁面、天井、床等の建築用内装材用途、サイディング等の外壁、塀、屋根、門扉、破風板等の建築用外装材用途、窓枠、扉、手すり、敷居、鴨居等の家具類の表面化粧材用途、各種ディスプレイ、レンズ、ミラー、ゴーグル、窓ガラス等の光学部材用途、あるいは電車、航空機、船舶等の自動車以外の各種乗り物の内外装用途、瓶、化粧品容器、小物入れ等の各種包装容器および材料、景品や小物等の雑貨等のその他各種用途等に好適に使用することができる。

【0118】

本発明のフィルムは、耐成形白化性、表面硬度および耐熱性の性能を両立させたものであり、従来の使用用途を飛躍的に広げることが可能である。特に、本発明のフィルムにインサート成形およびインモールド成形を施した際の耐成形白化性に優れており、本発明のフィルムを用いることにより、打ち抜き加工のかわりに手作業ではみ出したフィルムを取り除く、デザイン上の制約がある、白化した部分を再加熱して白味を取り除く作業工程が必要でなくなる、ために工業的利用価値が極めて高い。

【0119】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。なお、実施例中の「部」とあるのは「質量部」を表し、「%」は「質量%」を表す。また、実施例中の略号は以下のとおりである。

【0120】

メチルメタクリレート	MMA
メチルアクリレート	MA
n-ブチルアクリレート	n-BA
1, 3-ブチレンジコールジメタクリレート	1, 3-BD
アリルメタクリレート	AMA
クメンハイドロパーオキサイド	CHP
t-ブチルハイドロパーオキサイド	t-BH
t-ヘキシルハイドロパーオキサイド	t-HH
n-オクチルメルカプタン	n-OM
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	EDTA。

【0121】

得られた多層構造重合体（I-1）～（I-4）、フィルム、およびフィルムは以下の試験法により諸物性を測定した。

【0122】

(1) 多層構造重合体（I）の重量平均粒子径

乳化重合にて得られた多層構造重合体（I）のポリマーラテックスを大塚電子（株）製の光散乱光度計 DLS-700 を用い、動的光散乱法で測定した。

【0123】

(2) 多層構造重合体（I）及び樹脂組成物（III）のゲル含有率

所定量（抽出前質量）の多層構造重合体（I）（重合後、得られた凝固粉）及び樹脂組成物（III）（押出後得られたペレット状物）をアセトン溶媒中還流下で抽出処理、この処理液を遠心分離により分別、アセトン不溶分を乾燥後、質量を測定し（抽出後質量）、以下の式にて算出した：

$$\text{ゲル含有率 (\%)} = \frac{\text{抽出後質量 (g)}}{\text{抽出前質量 (g)}} \times 100.$$

【0124】

(3) 多層構造重合体（I）各層単独のガラス転移温度（Tg）

ポリマーハンドブック [Polymer Handbook (J. Brandrup, Interscience, 1989)] に記載されている値を用いて

F O X の式から算出した。

【0125】

(4) フィルムの全光線透過率およびヘイズ

J I S K 7136 の試験方法に従って測定した。

【0126】

(5) フィルムの表面光沢

グロスマーテー (ムラカミカラーリサーチラボラトリ一製 GM-26D型)
を用い、 60° での表面光沢を測定した。

【0127】

(6) フィルムの耐折り曲げ白化性 (耐成形白化性の指標)

$125\mu m$ の膜厚のフィルムを 180° 折り曲げたときの白化状態を示す。表示は以下のとおりである。

◎：白化が認められず

○：極僅かに白化する

△：若干白化が確認できる

×：白化する

××：割れが生じる。

【0128】

(7) フィルムの製膜性

T ダイ法にて、膜厚 $125\mu m$ のフィルムを製膜したときの状況を示す。表示は以下のとおりである。

○：5 時間以上フィルムが切れずに製膜可能であった

△：5 時間で数回のフィルム切断が発生した。

【0129】

(8) 成形品の鉛筆硬度

J I S K 5400 に従って測定した。

【0130】

(9) 成形品の耐擦傷性

5 枚重ねのガーゼ上に 0.049 MPa の荷重をかけ、ストローク 100 mm

間を30往復／分の速さで200往復擦傷したときの成形品の外観評価を示す。表示は以下のとおりである。

○：傷つきなし

△：傷つきあり

×：傷つきあり、擦傷した部分に白化も見られる。

【0131】

(10) 成形品の耐芳香剤性

成形品の表面に、内径38mm、高さ15mmのポリエチレン製円筒を置き、圧着器で試験片に強く密着させ、その開口部に自動車用芳香剤（「グレイスマイトポピー柑橘系」、ダイヤケミカル社製）を5mL注入する。開口部にガラス板で蓋をした後、55℃に保持した恒温槽に入れ4時間放置する。試験後、圧着器を取り外し、試験片を水洗した後、風乾し、試験部の表面状態を観察する。評価基準は以下のとおりである。

○：変化なし

×：結晶状物が析出した。

【0132】

(11) 成形品の耐艶戻り性

表面が艶消し状になった鋳型を用いて、フィルムと厚み3mmの塩化ビニル板をプレス成形することにより得られた成形品を85℃、15時間加熱したときの外観を示す。表示は以下のとおりである。

○：艶戻りなし

×：艶戻りあり。

【0133】

〔実施例1〕

攪拌機を備えた容器に脱イオン水10.8部を仕込んだ後、MMA 0.3部、n-BA 4.45部、1,3-BD 0.2部、AMA 0.05部、CHP 0.025部からなる单量体混合物を投入し、室温下にて攪拌混合した。次いで、乳化剤（東邦化学工業社製：フォスファノールRS610NA）1.3部を攪拌しながら上記容器に投入し、再度攪拌を20分間継続し、乳化液を調製し

た。

【0134】

次に、冷却器付き重合容器内に脱イオン水139.2部を投入し、75℃に昇温し、さらに、イオン交換水5部にソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.20部、硫酸第一鉄0.0001部、EDTA0.0003部を加えて調製した混合物を該重合容器内に一括投入した。次いで、窒素下で攪拌しながら、乳化液を8分間にわたり該重合容器に滴下した後、15分間反応を継続させ、最内層重合体(I-1-A₁)の重合を完結した。続いて、MMA 9.5部、n-BA 14.25部、1,3-BD 1.0部、AMA 0.25部からなる单量体混合物をCHP 0.016部と共に90分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、架橋弹性重合体(I-1-A₂)を含む架橋ゴム弹性体を得た。なお、最内層重合体(I-1-A₁)単独のT_gは-48℃、架橋弹性重合体(I-1-A₂)単独のT_gは-10℃であった。

【0135】

続いて、MMA 5.96部、MA 3.97部、AMA 0.07部からなる单量体混合物をCHP 0.0125部と共に45分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、中間層重合体(I-1-B)を形成させた。なお、中間層重合体(I-1-B)単独のT_gは60℃であった。

【0136】

次いで、MMA 57部、MA 3部、n-OM 0.264部、t-BH 0.075部からなる单量体混合物を140分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、最外層重合体(I-1-C)を形成し、多層構造重合体(I-1)の重合体ラテックスを得た。なお、最外層重合体(I-1-C)単独のT_gは99℃であった。

【0137】

重合後測定した重量平均粒子径は0.11μmであった。

【0138】

得られた多層構造重合体(I-1)の重合体ラテックスを濾材にSUS製のメッシュ(平均目開き62μm)を取り付けた振動型濾過装置を用い濾過した後、

酢酸カルシウム 3.5 部を含む水溶液中で塩析させ、水洗回収後、乾燥し、粉体状の多層構造重合体（I-1）を得た。多層構造重合体（I-1）のゲル含有率は、70%であった。

【0139】

次に、多層構造重合体（I-1）100部、配合剤としてチバスペシャリティケミカルズ社製「商品名：チヌビン234」2.7部、旭電化工業社製「商品名：アデカスタブAO-50」0.1部、旭電化工業社製「商品名：アデカスタブLA-57」0.3部を添加した後、ヘンシェルミキサーを用いて混合し、この混合物を230℃に加熱した脱気式押出機（池貝鉄工（株）製PCM-30）に供給し、混練してペレットを得た。

【0140】

上記の方法で製造したペレットを80℃で一昼夜乾燥し、300mm巾のTダイを取り付けた40mmφのノンベントスクリュー型押出機（L/D=26）を用いてシリンダー温度180～240℃、Tダイ温度240℃で125μm厚みのフィルムを製膜し、評価した。さらに、このアクリル樹脂フルムの鏡面ロールに接していた面にグラビア印刷加工を施した。次いで、このフィルムを140℃で1分間加熱し、真空引き機能を持つ金型で真空形成を行った。成型加工したフィルムを金型に配した状態で、ABS樹脂（UMG ABS社製、商品名：バルクサムTM25B）をフィルムの印刷面側に射出成形し、積層成形品を得た。

【0141】

〔実施例2〕

冷却器付き重合容器内に脱イオン水 150部を投入し、75℃に昇温し、さらに、イオン交換水5部にソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.20部、硫酸第一鉄 0.0001部、EDTA 0.0003部を加えて調製した混合物を該重合容器内に一括投入した。次いで、窒素下で攪拌しながら、MMA 6部、n-BA 22.5部、1,3-BD 1.2部、AMA 0.3部、CHP 0.041部、乳化剤（東邦化学工業社製： fosfanoole RS 610NA）1.3部からなる单量体混合物の1/6を仕込み、15分保持した。その後、残りの原料を90分間にわたり連続的に添加した。その後、60分間保

持して、最内層重合体（I-2-A）のラテックスを得た。なお、最内層重合体（I-2-A）単独のT_gは-33℃であった。

【0142】

続いて、MMA 5.96部、MA 3.97部、AMA 0.07部からなる单量体混合物をCHP 0.0125部と共に45分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、中間層重合体（I-2-B）を形成させた。なお、中間層重合体（I-2-B）単独のT_gは60℃であった。

【0143】

次いで、MMA 57部、MA 3部、n-OM 0.264部、t-BH 0.075部からなる单量体混合物を140分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、最外層重合体（I-2-C）を形成し、多層構造重合体（I-2）の重合体ラテックスを得た。なお、最外層重合体（I-2-C）単独のT_gは99℃であった。

【0144】

重合後測定した重量平均粒子径は0.11μmであった。

【0145】

得られた多層構造重合体（I-2）の重合体ラテックスを濾材にSUS製のメッシュ（平均目開き62μm）を取り付けた振動型濾過装置を用い濾過した後、酢酸カルシウム3.5部を含む水溶液中で塩析させ、水洗回収後、乾燥し、粉体状の多層構造重合体（I-2）を得た。多層構造重合体（I-2）のゲル含有率は、68%であった。

【0146】

次に、多層構造重合体（I-2）100部、配合剤としてチバスペシャリティケミカルズ社製「商品名：チヌビン234」2.7部、旭電化工業社製「商品名：アデカスタブAO-50」0.1部、旭電化工業社製「商品名：アデカスタブLA-57」0.3部を添加した後、ヘンシェルミキサーを用いて混合し、この混合物を230℃に加熱した脱気式押出機（池貝鉄工（株）製PCM-30）に供給し、混練してペレットを得た。

【0147】

上記の方法で製造したペレットを80℃で一昼夜乾燥し、300mm巾のTダイを取り付けた40mmφのノンベントスクリュー型押出機（L/D=26）を用いてシリンダー温度180～240℃、Tダイ温度240℃で125μm厚みのフィルムを製膜し、評価した。さらに、このアクリル樹脂フィルムの鏡面ロールに接していた面にグラビア印刷加工を施した。次いで、このフィルムを140℃で1分間加熱し、真空引き機能を持つ金型で真空成形を行った。成型加工したフィルムを金型に配した状態で、ABS樹脂（UMG ABS社製、商品名：バルクサムTM25B）をフィルムの印刷面側に射出成形し、積層成形品を得た。

【0148】

〔実施例3、4〕

実施例2の多層構造重合体（I-2）を使用する代わりに、表1に示す处方で重合して得られた多層構造重合体を用いる以外は実施例2と同様に実施した。

【0149】

〔実施例5～7〕

実施例1の多層構造重合体（I-1）を使用する代わりに、表1に示す处方で重合して得られた多層構造重合体を用いる以外は実施例1と同様に実施した。

【0150】

〔実施例8～11〕

多層構造重合体（I-1）、及び熱可塑性重合体（II）であるMMA/MA共重合体（MMA/MA=99/1、還元粘度 $\eta_{sp}/c = 0.06\text{ L/g}$ ）の配合量をそれぞれ表1に示す割合で混合する以外は実施例1と同様に実施した。

【0151】

〔実施例12～14〕

実施例9の紫外線吸収剤のかわりに、それぞれ旭電化工業社製「アデカスタブLA-31」2.1部（実施例12）、チバスペシャリティケミカルズ社製「チヌビン329」2.5部（実施例13）、チバスペシャリティケミカルズ社製「チヌビン1577」1.0部（実施例14）を使用した以外は実施例9と同様に実施した。

【0152】

【比較例1】

攪拌機を備えた容器に脱イオン水 8.5部を仕込んだ後、MMA 0.3部、n-BA 4.45部、1,3-BD 0.2部、AMA 0.05部、CHP 0.025部からなる单量体混合物を投入し、室温下にて攪拌混合した。次いで、乳化剤（東邦化学工業社製：フォスファノールRS610NA）1.3部を攪拌しながら上記容器に投入し、再度攪拌を20分間継続し、乳化液を調製した。

【0153】

次に、冷却器付き重合容器内に脱イオン水 18.6.5部を投入し、70℃に昇温し、さらに、イオン交換水 5部にソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.20部、硫酸第一鉄 0.0001部、EDTA 0.0003部を加えて調製した混合物を該重合容器内に一括投入した。次いで、窒素下で攪拌しながら、乳化液を8分間にわたり重合容器に滴下した後、15分間反応を継続させ、最内層重合体（I-3-A₁）の重合を完結した。続いて、MMA 1.5部、n-BA 22.25部、1,3-BD 1.0部、AMA 0.25部からなる单量体混合物をCHP 0.016部と共に90分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、架橋弾性重合体（I-3-A₂）を含む架橋ゴム弾性体を得た。なお、最内層重合体（I-3-A₁）および架橋弾性重合体（I-3-A₂）各々のTgは-48℃であった。

【0154】

続いて、MMA 5.96部、n-BA 3.97部、AMA 0.07部からなる单量体混合物をCHP 0.0125部と共に45分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、中間層重合体（I-3-B）を形成させた。なお、中間層重合体（I-3-B）単独のTgは20℃であった。

【0155】

次いで、MMA 55.2部、n-BA 4.8部、n-OM 0.19部、t-BH 0.08部からなる单量体混合物を140分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、最外層重合体（I-3-C）を形成し、多層構造重合体（I-3）の重合体ラテックスを得た。なお、最外層重合体（I

- 3 - C) 単独の Tg は 84 ℃であった。

【0156】

重合後測定した重量平均粒子径は 0.12 μm であった。

【0157】

得られた多層構造重合体（I-3）の重合体ラテックスを濾材にSUS製のメッシュ（平均目開き 62 μm）を取り付けた振動型濾過装置を用い濾過した後、酢酸カルシウム 3 部を含む水溶液中で塩析させ、水洗回収後、乾燥し、粉体状の多層構造重合体（I-3）を得た。多層構造重合体（I-3）のゲル含有率は、60% であった。

【0158】

次に、多層構造重合体（I-3）100部、配合剤としてチバスペシャリティケミカルズ社製「チヌビン234」2.7部、旭電化工業社製「アデカスタブAO-50」0.1部、旭電化工業社製「アデカスタブLA-57」0.3部を添加した後、ヘンシェルミキサーを用いて混合し、この混合物を 230℃ に加熱した脱気式押出機（池貝鉄工（株）製 PCM-30）に供給し、混練してペレットを得た。

【0159】

上記の方法で製造したペレットを 80℃ で一昼夜乾燥し、300mm 巾の T ダイを取り付けた 40mm φ のノンベントスクリュー型押出機（L/D = 26）を用いてシリンダー温度 180 ~ 240℃、T ダイ温度 240℃ で 125 μm 厚みのフィルムを製膜し、評価した。さらに、このアクリル樹脂フィルムの鏡面ロールに接していた面にグラビア印刷加工を施した。次いで、このフィルムを 140℃ で 1 分間加熱し、真空引き機能を持つ金型で真空成形を行なった。成型加工したフィルムを金型に配した状態で、ABS樹脂（UMG ABS 社製、商品名：バルクサム TM25B）をフィルムの印刷面側に射出成形し、積層成形品を得た。

【0160】

〔比較例 2 ~ 5〕

比較例 1 の多層構造重合体（I-3）を使用する代わりに、表 1 に示す処方で

重合して得られた多層構造重合体を用いる以外は比較例1と同様に実施した。

【0161】

なお、比較例4、5については、各重合体のモノマー滴下速度を上記多層構造重合体(I-3)の製造条件に合わせ、最内層重合体(I-A)の重合を完結させた後に引き続いて、最外層重合体(I-C)を重合させることで得られた多層構造重合体を用いた。

【0162】

〔比較例6〕

窒素雰囲気下、還流冷却器付き反応容器に脱イオン水244部を入れ80℃に昇温し、以下に示す(イ)を添加し、搅拌を行いながら以下に示す原料(ロ)(最内層重合体(I-4-A₁)用原料)の1/15を仕込み、15分保持した。その後、残りの原料(ロ)を水に対する单量体混合物の増加率8%/時間で連続的に添加した。その後60分間保持して、最内層重合体(I-4-A₁)のラテックスを得た。なお、最内層重合体(I-4-A₁)単独のT_gは24℃であった。

【0163】

続いて、そのラテックスにソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.6部を加え、15分保持し、窒素雰囲気下80℃で搅拌を行いながら、以下に示す原料(ハ)(架橋弹性重合体(I-4-A₂)用原料)を水に対する单量体混合物の増加率4%/時間で連続的に添加した。その後120分間保持して、架橋弹性重合体(I-4-A₂)の重合を行うことにより、ゴム重合体((I-4-A₁)+(I-4-A₂))のラテックスを得た。なお、架橋弹性重合体(I-4-A₂)単独のT_gは-38℃であった。

【0164】

このラテックスに、引き続いて、ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.4部を加え、15分保持し、窒素雰囲気下80℃で搅拌を行いながら、以下に示す原料(ニ)(最外層重合体(I-4-C)用原料)を水に対する单量体混合物の増加率10%/時間で連続的に添加した。その後60分間保持して最外層重合体(I-4-C)の重合を行うことにより、多層構造重合体(I-4)ラテ

ックスを得た。なお、最外層重合体（I-4-C）単独のT_gは99℃であった。得られた多層構造重合体（I-4）の重量平均粒子径は0.28μmであった。

【0165】

この多層構造重合体（I-4）ラテックスに対して、酢酸カルシウムを用いて凝析、凝集、固化反応を行い、ろ過、水洗後乾燥して多層構造重合体（I-4）を得た。

【0166】

(イ) ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.6部
硫酸第一鉄	0.00012部
EDTA	0.0003部
(ロ) MMA	22.0部
n-B A	15.0部
S t	3.0部
AMA	0.4部
1, 3-B D	0.14部
t-B H	0.18部
モノ（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）、リン酸40%と ジ（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）リン酸60%との 水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物	1.0部
(ハ) n-B A	50.0部
S t	10.0部
AMA	0.4部
1, 3-B D	0.14部
t-H H	0.2部
モノ（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）、リン酸40%と ジ（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）リン酸60%との 水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物	1.0部
(二) MMA	57.0部

MA	3. 0部
n-OM	0. 3部
t-BH	0. 06部。

【0167】

次に、多層構造重合体（I-4）16部、および熱可塑性重合体（II）84部、配合剤としてチバスペシャリティケミカルズ社製「商品名：チヌビン234」2.7部、旭電化工業社製「商品名：アデカスタブAO-50」0.1部、旭電化工業社製「商品名：アデカスタブLA-57」0.3部を添加した後、ヘンシェルミキサーを用いて混合し、この混合物を230℃に加熱した脱気式押出機（池貝鉄工（株）製PCM-30）に供給し、混練してペレットを得た。

【0168】

上記の方法で製造したペレットを80℃で一昼夜乾燥し、300mm巾のTダイを取り付けた40mmφのノンベントスクリュー型押出機（L/D=26）を用いてシリンダー温度180～240℃、Tダイ温度240℃で125μm厚みのフィルムを製膜し、評価した。さらに、このアクリル樹脂フィルムの鏡面ロールに接していた面にグラビア印刷加工を施した。次いで、このフィルムを140℃で1分間加熱し、真空引き機能を持つ金型で真空成形を行った。成型加工したフィルムを金型に配した状態で、ABS樹脂（UMG ABS社製、商品名：バルクサムTM25B）をフィルムの印刷面側に射出成形し、積層成形品を得た。

【0169】

実施例1～11及び比較例1～5により得られた多層構造重合体及びフィルムの各評価結果を表1に示す。

【0170】

【表1】

		実施例										比較例							
		(部)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	
最内層 重合体 (A)	(部)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	MMA (%)	5	30	30	30	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	n-BA (%)	6	20	33	40	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
	1,3-BD (%)	89	75	62	55	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	
	AMA (%)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	Tg (°C)	-48	-33	-16	-7	-48	-48	-48	-48	-48	-48	-48	-48	-48	-48	-48	-48	-48	
中間層 重合体 (B)	(部)	25	-	-	-	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
	MMA (%)	38	-	-	-	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	
	n-BA (%)	57	-	-	-	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	
	1,3-BD (%)	4	-	-	-	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	AMA (%)	1	-	-	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	Tg (°C)	-10	-	-	-	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	
最外層 重合体 (C)	(部)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	MMA (%)	59.6	59.6	59.6	59.6	39.7	74.5	59.6	59.6	59.6	59.6	59.6	59.6	59.6	59.6	59.6	59.6	59.6	
	MA (%)	39.7	39.7	39.7	39.7	39.7	24.8	39.7	39.7	39.7	39.7	39.7	39.7	39.7	39.7	39.7	39.7	39.7	
	n-BA (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	AMA (%)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
	Tg (°C)	60	60	60	60	42	76	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
熱可塑性重合体(II) ・格脂組成物(III)の ・ゲル含有率	(部)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
	MMA (%)	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	
	n-BA (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Tg (°C)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	
	多層構造重合体(1)	(%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	熱可塑性重合体(II)	(%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
全光線透過率 ヘイス	(%)	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	
	(%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	光沢	(%)	151	151	151	151	151	151	151	151	151	151	151	151	151	151	151	151	151
	柔軟性	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	
	鉛筆硬度	HB	B	HB	B	HB	B	HB	B	F	H	H	H	H	H	HB	HB	F	
	耐擦傷性	△	△	O	O	△	O	△	O	O	O	O	O	O	O	x	x	F	
耐折曲白化性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	x	O	
	耐熱戻り性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	x	O	

【0171】

実施例12～14により得られたフィルムの評価結果を表2に示す。

【0172】

【表2】

表2

		紫外線吸収剤	全光線 透過率	ヘイズ	光沢	製膜性	鉛筆 硬度	耐擦傷 性	耐折曲 白化性	耐芳香剤 性
			(%)	(%)	(%)					
実 施 例	9	チヌピン234	92.5	0.5	153	○	H	○	○	○
	12	アデカスタブLA-31	92.5	0.5	153	○	H	○	○	×
	13	チヌピン329	92.5	0.5	153	○	H	○	○	○
	14	チヌピン1577	92.5	0.5	153	○	H	○	○	○

【0173】

比較例6により得られたフィルムの評価結果を表3に示す。

【0174】

【表3】

表3

		多層 構造 重合体 (I-4)	熱可塑性 重合体 (II)	樹脂組成物の ゲル含有率	全光線 透過率	ヘイズ	光沢	製膜性	鉛筆 硬度	耐擦傷 性	耐折曲 白化性	耐艶戻り 性
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)					
比 較 例 6		16	84	14	92.5	2.2	140	○	2H	○	××	○

【0175】

本発明の多層構造重合体(I)または樹脂組成物(I-II)からなる、実施例1～14のフィルムは、何れも良好な表面硬度、耐成形白化性および耐艶戻り性を有する。中間層重合体のガラス転移温度が25℃未満の比較例1および比較例2のフィルムは、インサート成形、またはインモールド成形を施すための十分な硬度を得ることができず、さらに、十分な耐艶戻り性を得ることが出来ない。一方、中間層重合体のガラス転移温度が100℃を超える比較例3のフィルムは、耐成形白化性を満たすことが出来ない。ガラス転移温度が25～100℃である中間層重合体(I-B)を含まない比較例4および比較例5のフィルムは、それぞれ十分な硬度および耐成形白化性を得ることができない。中間層重合体(I-

B) を含まない多層構造重合体（I-4）を使用した比較例6のフィルムでは、割れが生じた。

【0176】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明の多層構造重合体、およびこれを含む樹脂組成物を用いることで、インサート成形、及びインモールド成形時の耐成形白化性に優れ、かつ表面硬度、耐熱性および耐艶戻り性に優れたフィルム、およびこれを積層した積層成形品を得ることが出来る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インサート成形またはインモールド成形を施した時に、成形品が白化しない、かつ車輌用途に用いることができる表面硬度、耐熱性を満足するフィルム、および建材外装用途に用いることができる耐艶戻り性の良好なフィルムを提供する。

【解決手段】 重合体層が、最内層重合体、ガラス転移温度が25～100℃であり最内層重合体とは異なる組成の中間層重合体、および最外層重合体がこの順に積層されてなる多層構造重合体、ならびにこれを含む樹脂組成物、フィルム、およびこれを積層した積層体を提供する。

【選択図】 なし

特願 2003-041212

出願人履歴情報

識別番号 [00006035]

1. 変更年月日
[変更理由]

1998年 4月23日
住所変更
東京都港区港南一丁目6番41号
三菱レイヨン株式会社

住 所
氏 名